

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-208607

(43)Date of publication of application : 11.09.1991

(51)Int.Cl.

B29B 7/90
B29B 7/84
// B29K 21:00
B29K105:06

(21)Application number : 02-290968

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 30.10.1990

(72)Inventor : KAFKA FRED Y

(30)Priority

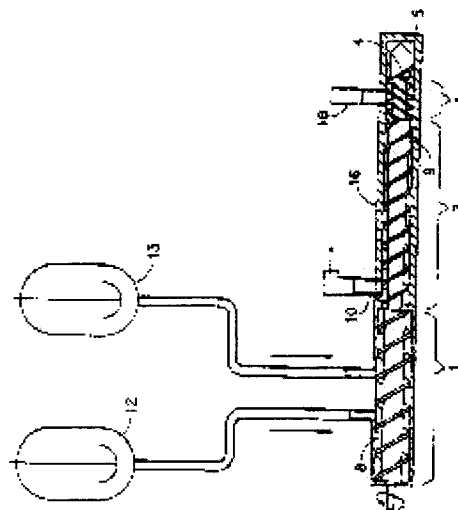
Priority number : 89 429675 Priority date : 31.10.1989 Priority country : US

(54) METHOD FOR MIXING ORGANIC FIBROUS FILLER WITH ELASTOMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce a cost of a compound by mixing an organic fibrous filler with an elastomer latex, sending it to a screw extruder to extrude it, and then solidifying it.

CONSTITUTION: An elastomer latex and an organic fibrous filler having a length of less than about 25 mm are mixed with a water slurry of about 1 to 100 pts.wt. per 100 pts. of the elastomer in a water slurry tank 12, and then it is sent to a screw extruder 8. The latex in the extruder 8 is solidified by a solidifying material from a solidifying material tank 13 to generate solidified elastomer containing the filler. The organic fibrous filler-containing solidified elastomer is sent to a dewatering zone 2, and then passed through a flow limiter 4 for giving a back pressure sufficient to extrude water existing in the solidified elastomer from a bent provided at an upstream of the limiter 4 of the extruder, and then discharged. Then, organic fibrous filler elastomer can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-208607

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月11日

B 29 B 7/90

7729-4F

7/84

7729-4F

// B 29 K 21:00
105:06

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 14 頁)

⑮ 発明の名称 有機繊維充填剤をエラストマー中に混合するための方法

⑯ 特 願 平2-290968

⑰ 出 願 平2(1990)10月30日

優先権主張 ⑱ 1989年10月31日 ⑲ 米国(US) ⑳ 429675

㉑ 発 明 者 フレッド・ヤークス・ アメリカ合衆国ウエストバージニア州26101 パーカース
カフカ バーク・プレントウッドハイツ 113

㉒ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケット
ン・デ・ニモアス・ア ストリート 1007
ンド・カンパニー

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

有機繊維充填剤をエラストマー中に混合するための方法

2 特許請求の範囲

1. (a) エラストマーラテックス、および長さが約 2.5 mm 未満の有機繊維状充填剤をエラストマー 100 部当たり約 1 ～ 100 重量部含有する水スラリーをスクリー押し出し機に送り込み、ただしこのスラリーおよびラテックスは予め混合されているかまたは別々の流れとして押し出し機に送り込まれそしてその後押し出し機中で混合される、

(b) このスクリー押し出し機中のエラストマーラテックスを凝固させて、有機繊維状充填剤を含有する凝固したエラストマーを生成させ、

(c) この有機繊維状充填剤含有凝固エラストマーを脱水領域に送り込み、

(d) この凝固した繊維充填エラストマーを、押し出し機の流量制限部の上流に備えられた

ベントから該凝固エラストマー中に存在する水が押し出されるのに十分な、背圧を与える流量制限部を通して送り込み、そして

(e) 有機繊維充填エラストマーを吐出させ回収すること

からなる、エラストマー中に繊維状の充填剤を混合するための方法。

3 発明の詳細な説明

発明の背景

本発明は繊維状の充填剤をエラストマー状ポリマー類に混合するための方法に関する。

繊維状の充填剤は、ポリマーから製造される製品に追加的強度を与え、動力伝達ベルトのような製品に対して良好な表面接触特性を与え、そして低価格の充填剤として作用させることによってコンパウンドのコスト低減を行う目的のため、プラスチックおよびエラストマー中に混合されて来ている。 繊維状の充填剤は、ポリマーを加熱しそれを軟化させ混練り機上または内部混合機中でポリマーと充填剤を完全に混合することによってブ

ラスチックおよびエラストマー類に添加されている。この工程は、繊維を特定のエラストマー中に混合する場合の本質的障害を有している。エラストマー中に繊維を混合することの必要性は、エラストマーから製造される商品、例えば動力伝達ベルトなどの多くの使用に関して急がれている。製造者によって商業的規模で現在用いられている工程は固体状の未硬化エラストマーと繊維状充填剤とのパンバリーミキサー中もしくはゴム混練り機上での混合である。混合は約5～10分間継続する。その時間後、実質的な時間、混合を中止する必要がある、何故ならば、該エラストマーが過熱され、混合を継続するとエラストマーを劣化させ、結果としてエラストマーの重要な特性を実質的に低下させそして／またはストックに焼けを生じさせるからである。エラストマーおよび繊維の混合物が過熱した場合、混合を継続する前にそれを冷却しなければならない。熱が蓄積するため、エラストマー中に充填剤を混合するための混練りおよび冷却からなるこの工程は、6回に

渡る繰り返しを必要とする。更に、ゴムを連続的に生産する場合、適切な混合物が得られる前に異常な焼けを有する製品を生じ、特に冷却能力が制限されている商業的規模の混合機によるアラミド繊維を用いた時に生じ得る。従来技術の方法による繊維状充填剤のエラストマーへの混合は、エネルギー集中型であり、そして製造者が繊維を混合するとき長時間を必要とするため高価である。本発明は、安価であり容易に実行され、所定のコンパウンドの品質を達成するために必要な分散的な仕事を減少させるところの、有機繊維状充填剤をエラストマーに混合するための方法を提供するものである。

発明の要約

本発明は、

(a) エラストマーラテックス、および長さが約25mm未満の有機繊維状充填剤をエラストマー100部当たり約1～100重量部含有する水スラリーをスクリュウ押し出し機に送り込み、(このスラリーおよびラテックスは、予め混合さ

-3-

れているかまたは別々の流れとして、押し出し機に送り込まれそしてその後押し出し中で混合される)

(b) このスクリュウ押し出し機中のエラストマーラテックスを凝固させて、有機繊維状充填剤を含有する凝固したエラストマーを生成させ、

(c) この有機繊維状充填剤含有凝固エラストマーを脱水領域に送り込み、

(d) この凝固した繊維充填エラストマーを、押し出し機の流量制限部の上流に備えられたベントから該凝固エラストマー中に存在する水が押し出されるのに充分な、背圧を与える流量制限部を通して送り込み、そして

(e) 有機繊維充填エラストマーを吐出させ回収することからなる、エラストマー中に繊維状の充填剤を混合するための方法を意図したものである。

図の簡単な記述

図1は、本発明に従う方法で用いられる脱水押し出し機の図式的な部分的側断面図である。

-4-

図2は、脱水押し出しスクリュウの簡単な上断面図であり、それらのフライトの配列を示している。

図3は、大気圧以下の領域および製品除去領域を追加的に有する図1および図2中に示される脱水押し出し機の修正された具体例である。

本発明の詳細な記述

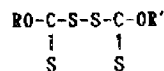
本発明の方法で用いられるエラストマー類はラテックスの形状でなくてはならない。一般に、該ラテックスは約25～75%、通常約35～60%の固体含有量を有する。通常の乳化剤は水、例えばクロロブレンモノマー、および他の材料と混合しエマルジョンを生成させ、そして重合に続いてラテックスを生じさせる。該ラテックス粒子は乳化剤、例えばロジン石鹸類、によって保護されたエラストマーの凝集体からなっており、これらは粒子状の表面に吸収される。本発明の方法において用いられ得る代表的なエラストマーラテックス類には、ポリクロロブレン、スチレンブタジエン、ポリブタジエン、ニトリルゴムおよ

びポリイソブレンが含まれる。ポリクロロブレンが特に好適である。

クロロブレンポリマーは、硫酸で改質したか、アルキルメルカプタンで改質したか、或はジアルキルもしくはジアルコキシキサントゲンジスルフィドで改質したポリクロロブレンホモポリマー、或はクロロブレンと2, 3-ジクロロブタジエン-1, 3または3~10個の炭素原子を有するモノエチレン系不飽和モノマーまたはそれらの混合物とのコポリマーである。エチレン系不飽和モノマーは更に、0~200°Cの沸点を有するビニルモノマーとして記述されてもよい。好適なビニルモノマー類は、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリル酸低級アルキル、メタアクリル酸エステル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、マレイン酸エステルおよびフマル酸エステル、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、およびマレイン酸である。ビニルモノマー類は一般に、より高い反応性を示す2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエンに対比して2-クロロ-1,

3-ブタジエンよりも反応性が低い。

ポリクロロブレンの製造に用いられるアルキルメルカプタン改質剤は一般に約4~20個の炭素原子からなる鎖長を有する。アルキル基は直鎖もしくは分枝鎖状であってもよく、そしてそれらは一級、二級、または三級であってもよい。ジアルキルキサントゲンジスルフィド改質剤は、構造

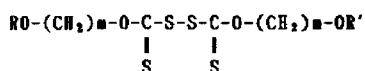


[式中、RおよびR'は1~8個の炭素原子を有するアルキル基である]

で表すことができる。適切なアルキル基の例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、および種々の異性ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、およびオクチル基である。好適なジアルキルキサントゲンジスルフィドは、各々のアルキル基が1~4個の炭素原子を有するものであり、特にジイソプロピルキサントゲンジスルフィドである。ジアルコキシキサントゲンジスルフィド改質剤

-7-

は、式



[式中、RおよびR'は1~8個の炭素原子を有するアルキル基でありそしてmは2~6である]の組成物である。適切なアルキル基の例は、メチル、エチル、ブチル、およびヘキシルであり、エチルが好適である。この改質剤はまた元素からなる硫黄であってもよい。一般に、ポリマーの改質剤含有量は、製品のゲル含有量を望ましい範囲に保持する目的で0.05~0.15重量%である。クロロブレンポリマーは、10°C~50°Cの乳化重合によって製造される。一般に、この重合は、40%もしくはより高いクロロブレンモノマー変換率で停止させる。

スチレン/ブタジエンエラストマーラテックス類は本技術においてよく知られておりそして本発明の方法においても用いられ得る。これらのエラストマーラテックス類は、一般に、60~75重量部のブタジエン、25~40重量部のスチレ

-8-

ン、1~5重量部の乳化剤、0.1~1.0重量部の重合触媒、0.1~1.0重量部の改質剤および100~300重量部の水からなるエマルジョンを40°C~60°Cで重合させることによって製造される。

ここでの使用に適切なポリブタジエンエラストマー類は種々の方法によって製造される。上記適切な方法の一つは、パーオキシサイドの分解、過硫酸塩または同様なフリーラジカル生成反応によって生成する活性なフリーラジカルR[•]によって開始されるエマルジョン中のフリーラジカル重合である。

ここでの使用に適切なポリ-1, 4-イソブレンエラストマー類には天然ゴム(Hevea および Balata の両方)および合成ポリイソブレンが含まれる。合成ポリイソブレン類は、フリーラジカル開始剤を用いて水系中の乳化重合で製造できる。適切なフリーラジカル開始剤類は、過硫酸カリウム、或はキュメンヒドロパーオキシサイド-ピロリン酸鉄を用いたレドックス系であ

る。分子量は、ドデシルメルカプタンのようなメルカプタンを添加することによって調節される。

エラストマー中に混合される有機繊維状充填剤は、綿、酢酸セルロース、ポリアミド、ポリアラミド、およびポリエステル類のような天然もしくは合成繊維であり得る。好適な繊維類は、綿およびポリアラミド、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、例えばKevlar®アラミドバルブである。押し出し機に送り込まれる本方法中で用いられる未コンパウンド化繊維状充填剤の長さは、約25mm未満である。通常、長さが約0.02~6mm、好適には0.3~3mmの繊維状充填剤が本発明の方法で用いられる。より短いものも満足されるが、一般に、何ら利点もなしで、大きさを更に小さくするためのコストを考慮すると、長さは約0.3mm以上である。からみが生じるため、約25mm以上の長さを有する繊維を加工するのは困難である。有機繊維状充填剤の直径は通常その長さよりも短い。一般に、直径は広く変化させ得るが通常8~50ミクロン

である。綿の繊維は代表的には約12~18ミクロンであり、Kevlar®アラミドバルブの場合は約12~17ミクロンである。一般に、直径に対する長さの比は以下のように表され： $L:D \geq 10$ 、より長い長さの充填剤は、製造された製品に改良された補強を与える。

本質的にすべてがポリマー中に混合されるエラストマーラテックスに加えられる有機繊維状充填剤の量は、エラストマー類から製造される特別な使用に応じて変化する。一般に、エラストマー100部当たり約1~100部の量の充填剤が加えられ、そして通常特に、動的用途、例えば動力伝達ベルトおよびタイヤ、において、更に希釈することなしに使用される製品ののためのエラストマー100部当たり約5~30部の充填剤の量で、該有機繊維状充填剤がエラストマーラテックスに送り込まれる。このエラストマーラテックスは繊維状充填剤の水スラリーと予めブレンドすることができる。繊維の水スラリーは、プロペラまたはタービン装置のような通常の低せん断混合機もしくは

-11-

は高せん断混合機を用いて製造され得る。増粘剤は、結果として生じる沈澱を阻止しそして最終的ラテックス/スラリー凝固を助けるため、与えられた混合装置に関して分散せん断応力を増大させるために、該スラリー中に加えることができる。

他の相溶性のある添加剤、例えば加工油、カーボンブラックおよび顔料は、凝固させるエラストマー中に混合するスラリーまたはラテックスに加えてもよい。早すぎる部分的凝固を阻止するため、ラテックスを水系スラリーとブレンドする場合、通常の低せん断混合技術を用いるのが好ましい。ポリクロロブレンラテックスまたはスチレン/ブタジエンラテックスのようなエラストマーラテックスの二つ以上を、有機繊維状充填剤の水スラリーと予めブレンドすることができ、そして得られるブレンド物を凝固脱水押し出し機に送り込む。二者択一的に、エラストマーラテックスおよび繊維状充填剤の水スラリーは押し出し機中に別々の流れとして加えることができる。示したように、種々の組み合わせが本発明に含まれる。

-12-

エラストマーラテックス類を押し出し機中で凝固させる。本発明の方法で用いられる適切な凝固剤には、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムまたは酢酸ナトリウムなどの塩の水溶液が含まれる。塩化ポリオキシプロピレンメチルジエチルアンモニウム（EMCOL CC-9）のようなカチオン系石鹸類およびポリアミン水溶液も、ラテックスを安定化させるために使用されるアニオン系界面活性剤を中和するために、単独もしくは塩類と一緒に用いられる。二者択一的に、エラストマーの機械的凝固は、二番めに高い圧力部をエラストマーラテックス/水系スラリーインジェクション点と腐液除去点の間に導入することによって行われ得る（ラテックスはこの領域中の高せん断によって凝固させられる）。バレルが充填されているスクリーンの円筒形プッシングが、すべての通過するエラストマーに高せん断を受けさせるこの目的のため用いられてもよい。化学的凝固が好適である。

pHが10またはそれ以上の、樹脂またはロジ

ン石鹼で安定化されたモノマーエマルジョンから典型的に製造されるポリクロロブレンには、樹脂またはロジン石鹼を中和するためpHを下げそして凝固を開始させるか促進させるため鉱酸およびカルボン酸を用いてもよい。好適な酸は酢酸であり、これは別々の流れまたは凝固剤との混合物として加えられてもよい。

凝固剤（および適切なものとして酸）が、ラテックス/スラリーブレンド物が押し出し機に加えられる地点の上流または下流に加えられる。しかしながら、スラリーとラテックスが別々の流れとして加えられる場合は、本方法における繊維を導入する前にエラストマーが早く凝固するのを阻止しそして廃液への繊維の結果としておこる損失を阻止するため、スラリーが加えられる地点の下流に凝固剤（および酸）を加えるのが好ましい。二者択一的に、該凝固剤は、ラテックス注入点の上流かまたは下流に、押し出し機中に別々に注入するため、繊維スラリー中に直接混合されてもよい。

水分散性増粘剤がこの方法で用いられ得る。

それらはラテックス、即ち凝固剤と一緒に別々の流れまたは繊維スラリー中に混合した形で加えてもよい。繊維スラリー中への混合が好ましい、何故ならば、増粘剤はまた、繊維の沈澱または水の抜け排出を阻止し、そして混合ステップの効果を増加させることによって繊維の分散を改良するからである。増粘剤は、凝固の効果を増加させそして流出液中の分散したポリマーの量を減少させる。好適な増粘剤は、Alcogum 6625 ポリアクリル酸ナトリウムおよびAlcogum SL-76 アクリル系エマルジョンターポリマー（Alco Chemical Company から入手可能）であり、そして典型的な5%の綿繊維および1%のKevlar® パルプスラリーを安定化させるため、例えば、綿繊維100部当たり1~10部、或は、例えば、Kevlar® パルプ100部当たり7~50部の濃度で用いられる。他の適切な増粘剤は、例えば、本技術を習得した人に公知のヒドロキシエチルセルロース、種々の澱粉、ゴム類およびペプチド類である。好

適な凝固剤は塩化カルシウムの水溶液である。上記溶液の濃度は低いほうで2%または高いほうで50%であり得る。詳細な凝固剤の濃度は、本質的にラテックスのそれと同様の流速に大きく依存している。

凝固したエラストマーラテックス/スラリー混合物は、圧力シールの形態の流量制限部と連結している脱水領域に送り込まれる。凝固したエラストマーに与えられる特別な圧力は、流速、制限部の設計、スクリュウの速度およびコンパウンドの粘度に依存している。実質的な量の水は、流量制限部の上流にあるベントを通して、脱水領域中で水が除去されるように背圧を生じさせる流量制限部を通して通過するにつれて、凝固したエラストマーから分離される。

繊維充填エラストマーは押し出し機から吐出され、そして続いて過剰の液体を除去するために乾燥される。二者択一的に、該押し出し機は、減圧によって凝固エラストマーから残存する水を除去するため流量制限部の下流にある大気圧以下の

領域5を有している。流量制限部を出る凝固したエラストマーは、吐出する前に本質的にエラストマーを乾燥させるため、エラストマーから水を除去するための大気圧以下の圧力領域に送り込まれる。

図1を参照して、12は、例えばクロロブレンポリマーラテックスおよび有機繊維充填剤の水スラリーが入っているフィードタンクであり；13は凝固剤、例えば水系の塩化カルシウムが入っているフィードタンクであり；16は、図2に示されているように、スクリュウ8を有する二軸押し出し機の外装である。この押し出し機は下記の三つの領域に分割される；1、ポリマー凝固領域、2、液体分離領域；および3、圧力シール領域である。図1で見られるように、スクリュウチャンネル9は、流量制限部として機能している圧力シール4に対して、ポンプ作用を与えるため領域2の下流の端に向かってより浅くすることができる。スクリュウの動きと反対の方向に低粘度の流体（水）を動かすのに充分なほど圧力が高くなる。

廃液がベント10を通して除去される。廃液と一緒にポリマーが損失するのを防止するため、そのポイントに機械的脱水装置を取り付けることができる。これは、例えばポリマーを押し出し機に戻す二軸機構でありうる。領域2の上流の端に所望の圧力を保持させるため、廃液排出ライン中に自動バルブを備えても良い。圧力シール4は、高背圧を与えるための、押し出し技術を知得した人に公知の、数種の装置の一つであってもよい。図に示されているのはこの目的のためにしばしば用いられる逆ピッチスクリーフライト部である。この押し出し機にはまた、加圧シールによって生じる圧力を逃しそして押し出し物の湿度および/または温度を調節するための円筒形バルブ18を備えることもできる。圧力シール上流に、ポリマーを除去するための追加的長さの運搬スクリー11が押し出し機に取り付けられる。

領域1において、スクリーのフライトがかみ合い、一方領域2においてはかみ合っていないが接している。異方向または同方向かみ合い型ス

クリーが好適である、何故ならば、それらは良好な排気特性と耐汚損性を有しているからである。非かみ合い型スクリーまたは単軸スクリー押し出し機もまた適切であるが、エラストマーラテックスを押し出し機中に押し込む高圧計量ポンプの使用が必要であろう。エラストマーラテックス/繊維状充填剤をコンパウンド化した材料は、開口ダイス5を通して、図1に示した押し出し機アセンブリーから直接吐出させるか排出させ、そして通常の手段、例えばオープン中で空気乾燥し得る。二者択一的に、図3に示されるように、圧力シール4のすぐ下流に、真空開口部7につながっている真空ポンプの手段によって、凝固したエラストマーから残存する液体を除去するための大気圧以下の圧力領域6を押し出し機に備え付けることができる。典型的に1%未満の湿度を有する乾燥エラストマー/繊維混合物を、続いて製品除去領域14を通過させ、そしてダイス15を通して押し出し、最終的使用形態の製品に切断する。二軸スクリーの一つを短くすることができそし

て最終領域のために筒状の穴のパレル部を用いることができる。製品除去領域14は、しばしば、圧力蓄積能力において二軸スクリー設計よりも優れている上記単軸スクリー型である。図は、本技術を知得する人にとって明らかな種々の詳細については示していないほどに簡潔化してある。例えば、外装にはいかなる熱伝達手段も示されていない。明らかに、ジャケットを通して種々の流体を循環させる手段による加熱または冷却、並びに電気ヒーターまたは加熱または冷却コイルの使用も可能である。

本発明の方法の一つの具体例の操作において、クロロブレンポリマーラテックスおよび繊維状充填剤水スラリーは、タンク12中で低せん断条件下混合され、そしてこの混合物は、順送り空洞ポンプおよびホースポンプ計量装置の手段によってかみ合い型スクリー部中に注入される。凝固剤、例えばタンク13からの塩化カルシウムは、容積式計量ポンプの手段によってラテックス注入点の若干上流または下流に注入され得る。凝固した

エラストマー/繊維状充填剤(凝固ゴム)および水からなる得られる混合物は、前に進んで、例えば示したようなスクリーの逆ピッチセグメントの部位、或はスクリーと外装の間の間げきが減少して制限を与え、従ってシール部に高圧を生じさせている部位でありうる圧力シール4に向かって運ばれる。特別なピーク時の圧力は、流速、制限部の設計、スクリーの速さおよびコンパウンドの粘度に依存している。凝固工程中エラストマーから分離される水または他の液体は圧力シール領域から押し戻され、そして領域2中のベント10を通して除去される。圧力シールを通過する凝固ゴムは、綿のような吸収性繊維とともに約2~35重量%の水を含んでいる。この凝固ゴムは、押し出し機の開口穴から吐出または排出され、そして1%未満の水分を有する製品を得るためコンベア乾燥機のような通常の装置中で空気乾燥される。二者択一的に、図3に示されるように圧力シールを通過する凝固ゴムが保持する残留水は、約200mmHgの典型的絶対圧力を保持

し約100°C以上の乾燥製品温度を与えるように作用する大気圧以下の圧力領域6において実質的に除去される。

本発明は、特に示されていない限り、すべての部、比率およびパーセントが重量によるとこの下記的好適な具体例によって以下に説明を行う。

実施例

実施例 1

100部のクロロブレン、3.65部のトール油ロジン酸、0.34部の硫黄、0.35部の樹脂酸ナトリウムロジン石鹸、および0.00003部の銅イオンからなるアルカリ性エマルジョン中でクロロブレンを重合させた。窒素で覆い、攪拌しながらグラスライニングした容器中、45°Cで、5.00%の過硫酸カリウムおよび0.12%の2-アントラキノン硫酸のナトリウム塩を増分として加えることによって重合を行った。

約71%のクロロブレンがポリマーに変換した後、ラウリル硫酸ナトリウムおよびホルムアルデヒドとナフタレンスルホン酸の縮合物のナトリウ

ム塩で安定化させた0.05部の4,4-チオビス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)および1.18部の二硫化テトラエチルチウラムのトルエン溶液の水エマルジョンを加えることによって重合を停止させた。重合したエマルジョンを、2.00部のジブチルジチオカルバミン酸ナトリウムで処理し、25°Cに冷却し、そしてポリマーをコロイド化させるため熟成させた。4時間後、減圧下での水蒸気蒸留によって未重合のクロロブレンを除去した。40%の不揮発性固体を有しpHが12の得られたラテックスを合計で2時間熟成させた。

2.6Kgの水、5gのAlcogum 6625(ポリアクリル酸ナトリウム)および6gのAlcogum SL-76(アクリル系エマルジョンターポリマー)(この両方ともAlco Chemical Companyから入手可能な水分散可能増粘剤)および133gの名目上の長さ0.3mmの切り刻んだくづ綿の繊維からなるスラリーのバッチを、鏡眼をつけたステータ

ーとローターの備わった高速混合機を用いて製造した。このスラリーを3230gのポリクロロブレンラテックスと一緒にして手で攪拌した。図1および図2に示されるような、センターラインとセンターラインの距離が20mmである異方向回転二軸スクリューの備わった脱水押し出し機に、結果として得られた混合物をチューブポンプで送り込んだ。長さが274mmで外径が24mmのかみ合う二重フライトのスクリューに続いて、各々のスクリューの端から30mmの所に末端を有する30mmの長さの対立する制限的浅いフライトの区域を含む長さが356mmで外径が20mmのかみ合い型スクリューが備わっている。ラテックス/スラリー混合物は、かみ合い型スクリュー区域の長さ104mm下がった地点の、押し出しスクリューの間げきに入った。4%の水酢酸および0.67%のEmcol CC-9塩化ポリオキシプロピレンメチルジエチルアンモニウム(Witco Chemical Companyから入手可)からなる凝固剤水溶液を、

ピストンポンプを用いてスラリーラテックス混合物の23mm下流に、80ml/分の速度で注入した。得られる凝固した繊維充填ポリクロロブレンを、圧力シールを通して送り込み、未凝固ラテックスと未コンパウンド化(ゆるんだ)繊維の両方を有するpHが6のミルク状の廃水を、かみ合い型スクリューの開始部から328mmの所に中心を有する異方向に回転している外径20mmの二軸スクリューのベントロスタッファーから、584ml/分の速度で、制限することによって生じる背圧によって、圧力シールの上流で除去した。湿った繊維充填ポリクロロブレンのクラムを、160g/分または乾燥144g/分の全速で円筒形吐出開口部から押し出した。スクリューの速度は、ピーク時1.9kWの駆動力で502rpmであった。

100部のエラストマー当たり名目上10重量部の綿繊維を含有するポリクロロブレンを空気乾燥し、そしてこれは動力伝達ベルトのような製品を製造するためのマスターバッチとしての使用に

通している。

実施例 2

実施例 1 に記載されているポリクロブレンラテックスの製造方法と本質的に同じ方法でクロブレンをエマルジョン中で重合させ、そしてこのエマルジョンを水蒸気蒸留した。39%の不揮発性固体を有し pH が 12 の得られたラテックスを合計で 30 時間熟成させた。

57 kg の水、0.2 kg の Alcogum 6625、0.1 kg の Alcogum SL-76、水中 0.2 kg の 3.7% 水酸化カリウムおよび 3.0 kg の名目上の長さ 0.3 mm の切り刻んだくず綿の繊維からなるスラリーのバッチを、触眼をつけたステーターとローターの備った高速混合機を用いて製造した。このスラリーを 76.5 kg のポリクロブレンラテックスと一緒にして手で攪拌した。図 1 および図 2 に示されるような、センターラインとセンターラインの距離が 51 mm である異方向回転二軸スクリーンの備った脱水押し出し機に、結果として得ら

れた混合物を順送り空洞ポンプで送り込んだ。

長さが 610 mm で外径が 60 mm のかみ合う二重フライトのスクリーに繞いて、各々のスクリーの端から 162 mm の所に末端を有する 44 mm の長さの対立する制限的逆のフライトの区域を含む長さが 902 mm で外径が 51 mm の非かみ合い型スクリーが備わっている。

ラテックス/スラリー混合物は、かみ合い型スクリーの区域の長さ 114 mm 下がった地点の、押し出しスクリーの間げきに、713 kg/時で導入した。4% の水酢酸および 0.67% の Emcol CC-9 塩化ポリオキシプロピレンメチルジエチルアンモニウムからなる凝固剤水溶液を、ピストンポンプを用いてスラリーラテックス混合物の 121 mm 下流に、115 kg/時の速度で注入した。得られる凝固した繊維充填ポリクロブレンラテックスを、圧力シールを通して送り込み、そして未コンパウンド化繊維および痕跡量の未凝固ラテックスを有する pH が 5 の白濁した廃水を、かみ合い型スクリーの開始部か

ら 762 mm の所に中心を有する異方向に回転している外径が 58 mm の二軸スクリーのベント口スタッパーを通して、圧力シールによって生じる背圧によって、圧力シールの上流で除去した。圧力シールのすぐ上流で測定した圧力は、約 50 ~ 420 psi (0.3 ~ 2.9 MPa) で変化した。10% の水を含有するポリクロブレンを、開口バレル吐出部から、膨張したクラムとして押し出した。スクリーの速度は、ピーク時 29 kW の駆動力で 500 rpm であった。このクラムを連続して、2 分間の残留時間を有する振動コンベア中、142°C の空気で乾燥した。1% 未満の湿度を有する乾燥ポリクロブレンを、約 237 kg/時の速度で製造し、これはポリクロブレン 100 重量部当たり名目上 10 重量部の繊維状充填剤を含有していた。

繊維充填ポリクロブレンのサンプルを 10 回ゴム混練り機を通過させ、そしてこれは、動力伝達ベルトの製造に用いるために許容される繊維の分散を示していた。

実施例 3

クロブレン/硫酸水分散液を安定化するため、樹脂酸ナトリウムロジンの代わりに、ホルムアルデヒドとナフタレンスルホン酸との縮合物のナトリウム塩を用いる以外は実施例 1 に記載したのと同様な方法で、クロブレンをエマルジョン中で重合した。約 71% の変換率に重合させた後、未重合クロブレンを、水蒸気蒸留によって除去した。42% の不揮発性固体を含有し pH が 12 の得られるポリクロブレンラテックスを、全部で 27 時間熟成させた。

301 kg の水および名目上 0.3 mm の長さを有し約 5 ~ 15% の湿度を有する切り刻んだくず綿繊維 15.9 kg を、通常のタンク攪拌機を用いて調製し、そして別の通常の攪拌機を用いて、2 番目のタンク中で、このスラリーをポリクロブレンラテックスと混合した。得られる混合物を、図 3 に記載したスクリー押し出し機に送り込んだ。この押し出し機は長さが 610 mm であり外径が 60 mm のかみ合い型二重フライトス

クリュー、外径が51mmの780mmの非かみ合い型スクリュー、38mmの長さの対向制限的円筒形の穴埋め部分、44mmの長さの対向制限的逆フライト部、および追加的に外径が51mmの非かみ合い型スクリュー（一つは648mmの長さであり、そしてもう一つは、長さが約305mmの筒状の穴を通して伸びている946mmの長さを有している）を有している。38mmの長さの対向制限的円筒形部に隣接している円筒形バルブを、この部分を横切る圧力の低下を大きく減少させるため開けておいた。

このラテックス/スラリー混合物を、かみ合い型スクリュー部分の長さ114mm下がった点の押し出し機スクリューの間げきに、869kg/時の速度で導入した。23%の塩化カルシウム水を有する凝固剤水溶液を、3%の酢酸水溶液と一緒に（82kg/時の速度）に、ピストンポンプを用いてスラリー-ラテックス混合物の121mm下流に、121kg/時の速度で、押し出し機中に注入した。得られる凝固した繊維充填ポリ

クロブレンを圧力シールを通して送り込み、そして約0.3%の未コンパウンド化繊維（典型的な前述のサンプル）を有する未凝固ラテックスを含有していないpHが5の廃水が、制限部によって生じる背圧によって、かみ合い型スクリューの開始部から762mmの所に中心がある外径が58mmの異方向に回転する二軸スクリューのベントロスタッファーを通して、圧力シールの上流で除去される。発生しそして圧力シールのすぐ上流で測定した圧力は、約1240~1440psi（9.8~0.9MPa）であった。200mmHgの絶対圧力の減圧を、スクリューの下方1575mmで開始する203mmの長さの排気筒に与える。圧力シールを通して送り込まれる凝固したポリクロブレンを、6分間混練した後、流量損失を基準にして0.6%の湿度を有する128°Cのローブを製造するため、51mm x 13mmのスリットダイスを通して190kg/時の速度で押し出した。スクリュー速度は、ピーク時35kW駆動力で350rpmであった。

-31-

-32-

この繊維充填ポリクロブレンは、このコンパウンドをトルエンに溶解し、濾過した後、充填剤を乾燥することによって測定して、エラストマー100重量部当たり8.3重量部の綿繊維充填剤を有していた。この生成物は、動力伝達ベルトのような製品を製造するためのマスターバッチとしての使用に適していた。

実施例 4

4-4'-チオビス（3-エチル-6-第3ブチルフェノール）を安定化させるための樹脂酸ナトリウムロジンの代わりにホルムアルデヒドとナフタレンスルホン酸との縮合物のナトリウム塩を用い、そしてまた、重合を停止させるために二硫化テトラエチルチウラムのエマルジョンを用いる以外は、実施例1に記載した方法と本質的に同じ方法で、クロブレンをエマルジョン中で重合した後、このエマルジョンを水蒸気蒸留した。得られた、39%の不揮発性固体を有しpHが12のポリクロブレンラテックスを、全部で30時間熟成させた。

14.0kgの水、100gのAlcogum 6625、15gのAlcogum SL-76および221gのKevlar®アラミドバルブからなるスラリーを、鏡面の付いているステーターとローターの備わった1馬力の混合機を用いて調製した。このスラリーを3230gのポリクロブレンラテックスと一緒に手で混合した。

実施例1に記載されるように、このラテックス/スラリー混合物、並びに4%の酢酸および5%の塩化カルシウムを有する凝固剤水溶液を61ml/分で脱水押し出し機に送り込んだ。得られた凝固繊維充填ポリクロブレンを圧力シールを通して送り込み、そして本質的にポリクロブレンおよび繊維を有していないpHが4の廃水を、制限部により生じる背圧によって780ml/分の速度で、圧力シールの上流のベントから押し出した。水およびしめったポリクロブレンクラムを、164g/分または乾燥70g/分の全体的速度で、開口パレル吐出部から押し出した。スクリューの速度はピーク時1.4kwの駆動力で248r

pmであった。

ポリクロロブレン100部当たり名目上15重量部の繊維状充填剤を含有する繊維充填ポリクロロブレンを空気乾燥した。10回通過させた混練りシートは典型的に、平方センチメートル当たり1以下の未分散繊維のクラムを示していた。このポリクロロブレンは、動力伝達ベルトを製造するために用いることができる。

実施例 5

実施例3に記載したのと本質的に同様の操作によって、クロロブレンをエマルジョン中で重合させた後、このエマルジョンを水蒸気蒸留した。不揮発性の固体を43%含有する得られたポリクロロブレンラテックスを全部で28時間熟成させた。

399kgの水、3kgのAlcogum 6625、0.4kgのAlcogum SL-76、および長さが約0.3mmのKevlar®アラミドバルブ(E. I. du Pont de Nemours and Companyから入手可能)6.0kgからなるスラリーを、通常の

タンク用攪拌機を用いて調製した後、別の通常の攪拌機を用いてスラリーを91kgのポリクロロブレンラテックスと混合する2番目のタンク中に、一連の3対の鏡眼の付いたステーター／ローターを有する高せん断混合機を通して、ポンプで送り込んだ。得られた混合物を、実施例3に記載されている脱水スクリー押し出し機に送り込んだ。このラテックス／スラリーの混合物を、スクリー押し出し機の長さ114mm下がった所に導入し、そして3%の酢酸および5%の塩化カルシウムを有する水系凝固剤を、30kg/時の速度で、スラリー／ラテックス混合物の121mm下流に注入した。得られた凝固繊維充填ポリクロロブレンラテックスを圧力シールを通して送り込んだ。ポリマーおよび未コンパウンド化繊維の入っていない廃水を、圧力シールにより生じる背圧によって、圧力シールの上流にあるベントから押し出させた。発生しそして圧力シールのすぐ上流で測定した圧力は80psi(0.55MPa)であった。スクリーから1587mm下がった所で

開始する203mmの長さの排気筒に減圧を与えた。実施例3に記載した装置のスリットダイスを通して90kg/時の速度で該コンパウンドを押し出し、0.2%の水分を有する140°Cのロープを製造した。スクリーの速度は、ピーク時17kW駆動力で250rpmであった。

10回通した混練りシートは、未分散の繊維のクラムは与えずそして、実施例3に記載された試験によって、エラストマー100部当たり20重量部のKevlar®アラミドバルブを有していた。

実施例 6

558kgの水、3kgのAlcogum 6625、0.4kgのAlcogum SL-76、および5.7kgのKevlar®アラミドバルブからなるスラリーを、通常のタンク用攪拌機を用いて調製し、そして実施例3に記載した脱水スクリー押し出し機中に直接、957kg/時のホースポンプを用いて送り込んだ。この水スラリーを、スクリーの下から押し出しスクリー

ーの間げき中に、スクリーの開始部から114mmの点に、押し出し機中に送り込んだ。ホモポリマーでありそして45%の固体を有する、ドデシルメルカプタンで改質したポリクロロブレンラテックスを、スクリーの上部から、押し出し機スクリーの開始部から114mmの地点に、順送り空洞ポンプを用いて押し出し機中に送り込んだ。23%の塩化カルシウム水を有する凝固剤水溶液を、スクリーの開始部から381mmの押し出し機中に、58kg/時の速度で3%の酢酸水溶液を注入するのと一緒に、24kg/時の速度で注入した。得られた凝固繊維充填ポリクロロブレンを圧力シールを通して送り込みそして残留エマルジョンで若干白濁した廃水は未コンパウンド化繊維を含んでいなかった。この廃水は、制限部により生じる背圧によってベントから押し出された。実施例3に記載されているように、円筒状のバルブは充分に開いていた。減圧を排気筒に与え、そして繊維充填ポリクロロブレンをスリットダイスを通して92kg/時で押し

出し、0.1%の湿度を有する145°Cのローブを製造した。このポリクロロブレンは、ポリマー100重量部当たり名目上15重量部の繊維状充填剤を含有していた。スクリュウの速度は、ピーク時20kWの駆動力で250rpmであった。10回通した混練りシートは未分散の繊維のクラムを与えず、そしてこの繊維充填ポリクロロブレンは、動力伝達ベルトの製造における使用に適していた。

実施例 7

水、Alcogum 6625、Alcogum SL-76およびKevlar®アラミドパルプからなるスラリーを調製し、そして下記の表に示した市販のステレンブタジエン(SBR)、ポリブタジエンおよび天然ゴムラテックスと一緒に手で混合した。このSBRラテックスは、ブタノールNS 120-121 PL240アニオン系SBRラテックスとしてBASFから入手可能であり；ポリブタジエンホモポリマーラテックスはSynpolから；そして天然ゴムラテ

ックスはVultexから入手可能である。Kevlar®アラミドパルプは本質的に、実施例5で使用したものと同じである。ラテックス/スラリー混合物および凝固剤水溶液を、実施例1に記載した操作に従って、実施例1に記載した脱水スクリュウ押し出し機に送り込んだ。凝固した繊維充填エラストマーを圧力シールを通して送り込み、そして本質的にポリマーと繊維が入っていない廃水を、制限部により生じる背圧によって、制限部の上流にあるベントから押し出した。水および湿った繊維充填ポリマーのクラムを、開口バレル吐出口から押し出した。このポリマーを実施例1に記載したように空気乾燥した。スクリュウの速度、ピーク時の駆動力および乾燥生産速度を表1に示す。

繊維充填エラストマーはエラストマー100部当たり15重量部の充填剤を含有していた。エラストマーを空気乾燥した。10回通した混練りポリマーシートは、動力伝達ベルトの製造における使用のために許容される繊維分散を示してい

-39-

た。

表1

エラストマーの種類	SBR	ポリブタジエン	ポリイソブレン
ラテックスの固体%	74	21	62
ゴムの部数	100	100	100
CaCl ₂ 凝固剤の部数	3	14	11
酢酸の部数	2	0	0
スラリー水の部数	1200	1475	1475
Alcogum 6625の部数	8	8	8
Alcogum SL-76の部数	1	1	1
Kevlar®の部数	15	15	15
アラミド樹脂			
乾燥生産速度 g/分	104	44	56
押し出しスクリュウ速度(rpm)	250	50	100
ピーク時の駆動力(KV)	0.6	0.2	0.5

本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

1. (a) エラストマーラテックス、および長さが約25mm未満の有機繊維状充填剤をエラス

-40-

トマー100部当たり約1~100重量部含有する水スラリーをスクリュウ押し出し機に送り込み、ただしこのスラリーおよびラテックスは予め混合されているかまたは別々の流れとして押し出し機に送り込まれそしてその後押し出し機中で混合される、

(b) このスクリュウ押し出し機中のエラストマーラテックスを凝固させて、有機繊維状充填剤を含有する凝固したエラストマーを生成させ、

(c) この有機繊維状充填剤含有凝固エラストマーを脱水領域に送り込み、

(d) この凝固した繊維充填エラストマーを、押し出し機の流量制限部の上流に備えられたベントから該凝固エラストマー中に存在する水が押し出されるのに十分な、背圧を与える流量制限部を通して送り込み、そして

(e) 有機繊維充填エラストマーを吐出させ回収することからなる、エラストマー中に繊維状の充填剤を混合するための方法。

2. 該エラストマーラテックスがポリクロロブレンラテックスである第1項記載の方法。
3. 該繊維状充填剤とポリクロロブレンラテックスの水スラリーをスクリー押し出し機に送り込まれる前に予め混合する第2項記載の方法。
4. 該繊維状充填剤がポリアミド繊維である第1項記載の方法。
5. 該ポリアミドがポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)である第4項記載の方法。
6. 繊維状充填剤が綿繊維である第1項記載の方法。
7. 該エラストマーラテックスがスチレンブタジエンゴムラテックスである第1項記載の方法。
8. 該エラストマーラテックスがポリブタジエンラテックスである第1項記載の方法。
9. 該エラストマーラテックスがポリイソブレンラテックスである第1項記載の方法。
10. 該ポリクロロブレンラテックスが元素からなる硫酸で改質したポリクロロブレンである第2項記載の方法。

11. 流量制限部を出る凝固したエラストマーを、エラストマーを吐出する前にエラストマーを本質的に乾燥するため、エラストマーから水を除去するための大気圧以下の圧力領域に送り込む第1項記載の方法。

12. 該エラストマーラテックスがポリクロロブレンラテックスである第11項記載の方法。

4 図面の簡単な説明

図1は、本発明に従う方法で用いられる脱水押し出し機の図式的な部分的側断面図である。

図2は、脱水押し出しスクリーの簡単な上断面図であり、それらのフライトの配列を示している。

図3は、大気圧以下の領域および製品除去領域を追加的に有する図1および図2中に示される脱水押し出し機の修正された具体例である。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニモ
アス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平 吉

外1名



図面の浄書(内容に変更なし)

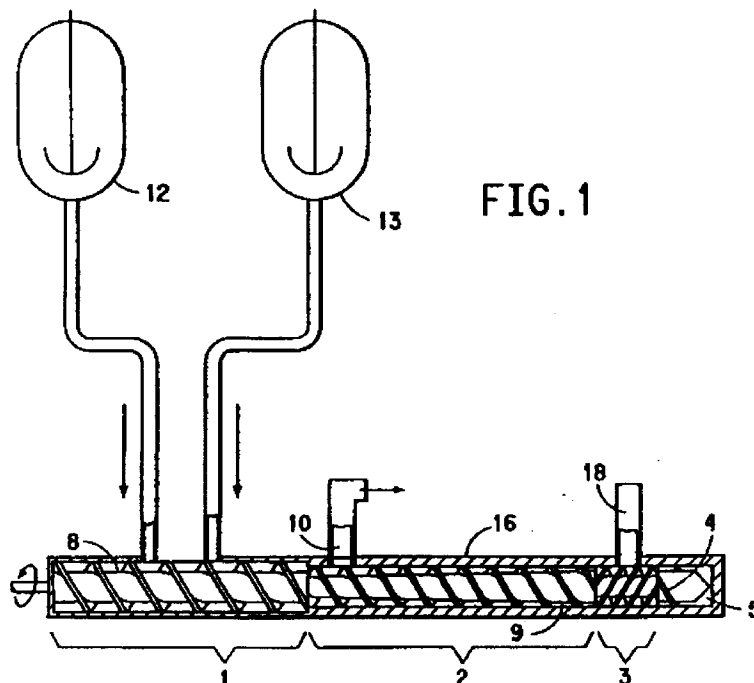


FIG.2

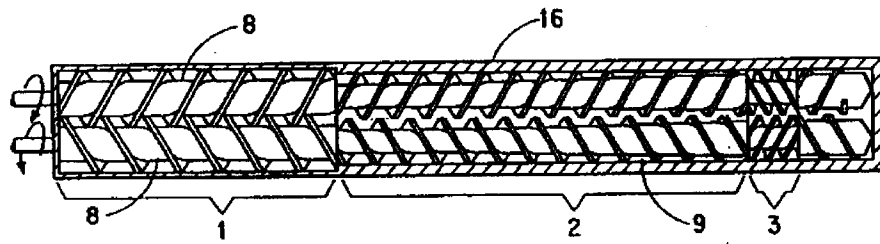
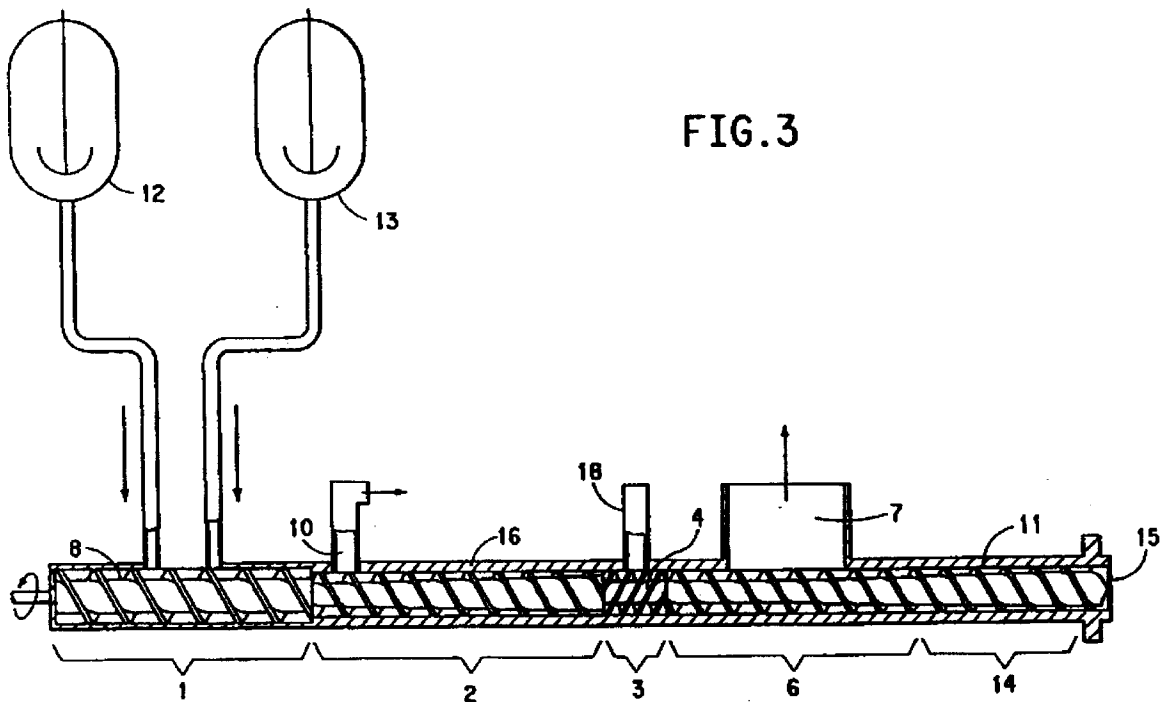


FIG.3



手続補正書 (方式)

平成3年2月19日

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第290968号

2. 発明の名称

有機繊維充填剤をエラストマー中に混合するための
方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・
アンド・カンパニー

4. 代 理 人 〒107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日 本 自 転 車 会 館

氏 名 (6078)弁理士 小田島 平吉 (ほか1名)

電 話 3585-2256



5. 補正命令の日付 平成3年2月12日 (発送日)

6. 補正の対象

願書の特許出願人の欄、委任状、法人証明書及び訳文
並びに図面

7. 補正の内容

別紙のとおり

図面の浄書 (内容に変更なし)

